

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 2 5 0 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 2 5 0 8]

出 願 人 日 本 財 経 株 式 会 社
Applicant(s):

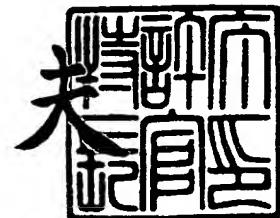
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT



2 0 0 4 年 3 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 9 9 8 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 MS-6512

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D21C 3/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都目黒区下目黒6丁目15番20-101号

 【氏名】 松尾 俊一

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県上尾市浅間台2丁目26番29号

 【氏名】 高村 孝次

【特許出願人】

 【識別番号】 502231340

 【氏名又は名称】 日本財経株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西元 勝一

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】**【識別番号】** 100099025**【弁理士】****【氏名又は名称】** 福田 浩志**【電話番号】** 03-3357-5171**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006839**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酢酸セルロースの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バガス、ケナフ、葦、及び、稲わら、から選ばれる一種を 150～350℃及び 15～29 MPa の圧力容器内にて蒸煮した後、濾過装置にて濾過することにより得られた固形物に、無水酢酸及び硫酸を加え脱水酢化处理することを特徴とする酢酸セルロースの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、バガス、ケナフ、葦又は稲わらを原料とする生分解性プラスチックとして有用な酢酸セルロースの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

生分解性プラスチックとは、使用している間は通常のプラスチックと同様に優れた機能を発揮し、使用後は微生物によって自然環境（例えば土壌中など）で速やかに分解され、最終的には土の有機成分や水及び二酸化炭素になるプラスチックのことをいい、現在廃棄物問題等で注目を浴びている。

【0003】

生分解性プラスチックとしては、これまでも各種の製品が発表されている。例えば、トウモロコシや馬鈴薯などのでんぷんを乳酸菌により発酵させて得た乳酸を脱水重合したポリ乳酸が挙げられ、農業用マルチフィルムやコンポストバッグなどに利用されているが、原材料価格や加工コストが高く、また将来の食料事情を考慮した場合、必ずしも合理的な方法とはいえない。

また、生分解性プラスチックとしてポリカプロラクトンも挙げられ、プラスチックとしての物性や生分解性については満足する性能は得られるものの、価格が高く農業用資材などへの使用が難しく、医療用素材などに利用されているに過ぎない。

【0004】

さらに、生分解性プラスチックとしてトウモロコシでんぷんにポリエチレンを混練しただけのプラスチックも販売されているが、これはでんぷんなどの天然物由来の成分は生分解されるがポリエチレンはまったく変化（分解）しないことが明らかになっており、本来の意味での生分解性プラスチックではなく、こうした製品は価格は安い市場から駆逐されつつある。

【0005】

以上のように、これまでに発表されてきた生分解性プラスチックは、性能が思わしくなかったり、製造方法が複雑であり価格が高いことから普及が遅れている。しかし地球環境の保護の観点から今後の需要はますます拡大することが予想され、より性能が高く、よりコストの安い製品の出現が望まれている。

このような状況下、植物に多く含まれるセルロース又はその誘導体を主成分とする生分解性プラスチックも検討されているが、他の生分解性プラスチックと同様にコストが問題となっている。

【0006】

一方、サトウキビ茎を圧搾して、糖汁を抽出した後の搾りかすであるバガスや稲わら等の農産廃棄物は、工業原料としての利用は極めて少なく、大半が廃棄物として捨てられており、その処理方法も焼却処分が中心のため環境を悪化させるなどの問題点も多く、有効利用も検討されている。

【0007】

バガスや稲わら等はその成分の大半がセルロース（リグノセルロース及びヘミセルロース）であるため、これらを原料としてセルロース又はその誘導体等を主成分とする生分解性プラスチックを製造すれば、農業生産者が負担していた廃棄物処理費用が掛からず、また、原料の集荷等にほとんど労力を要しないため原材料費がゼロとなり、他の生分解性プラスチックと比較して価格競争力が高くなることが考えられる。

【0008】

さらに、水辺に自生している葦や繊維作物であるケナフも、その成分の大半がセルロースである。このため、これらを原料としてセルロース又はその誘導体等を主成分とすれば、価格競争力の高い生分解性プラスチックの提供が可能になる

と予測される。

【0009】

しかし、こうした特徴を持ちながらこれまでに上述のバガス、ケナフ、葦及び稲わら（以下、これらを総じて「バガス等」という場合がある。）を原料としたセルロース又はその誘導体等を主成分とする生分解性プラスチックが開発されなかった。この理由としては、これらの主成分であるリグノセルロースからリグニンを分離することが難しく、エステル化等に要するコストが多く掛かるためと考えられる。

これはバガス等からセルロース又はその誘導体等を主成分とする生分解性プラスチックを製造するためには、リグノセルロースからリグニンを分離し、セルロース（高品質パルプ）を得る必要があるが、リグノセルロースからリグニンを分離するためには、バガス等を石うすでたたき、アルカリで煮沸し、亜硫酸処理を施すという多工程を必要とすることに起因する（例えば、非特許文献1参照。）

。

【0010】

【非特許文献1】

「蒸煮・爆砕処理による木材成分の総合利用と経済性」、[online]、森林総合研究所木材化工部、[平成15年3月13日検索]、インターネット<URL: HYPERLINK <http://cs.ffpri.affrc.go.jp/fbd/kenmori/mori-26.html> <http://cs.ffpri.affrc.go.jp/fdb/kenmori/mori/mori-26.html>>

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は前記課題を解決するためになされたものであり、バガス、ケナフ、葦、又は稲わらを原料とする、低コストな生分解性プラスチックとして有用な酢酸セルロースの製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、下記の本発明により達成された。

即ち、本発明は、

バガス、ケナフ、葦、及び、稲わらから選ばれる 1 種を 150～350℃及び 15～29 MPa の圧力容器内にて蒸煮した後、濾過装置にて濾過することにより得られた固形物に、無水酢酸及び硫酸を加え脱水酢化处理することを特徴とする酢酸セルロースの製造方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の酢酸セルロースの製造方法では、先ずバガス、ケナフ、葦、及び稲わらから選ばれる 1 種を 150～350℃及び 15～29 MPa の圧力容器内にて蒸煮（以下、「蒸煮処理」という場合がある。）する。

【0014】

本発明において用いられる「バガス」とは、サトウキビから砂糖を絞った後の残りカスである。また、「ケナフ」は、アオイ科フヨウ属の一年草であり、作物繊維として栽培される。また、「葦（アシ）」は、イネ科の多年草であり、温帯及び暖帯に広く分布しており、主として水辺に自生している。さらに「稲わら」とは、稲の茎を刈って干し、その穂を取り除いたものをいう。

【0015】

本発明における蒸煮処理について説明する。

本発明における蒸煮処理はバガス等を乾燥破碎、粉末化した後に、水を添加し、亜臨界（超臨界一步手前）状態である 150～350℃及び 15～29 MPa の圧力容器内にて蒸煮する工程をいう。本発明における蒸煮処理により、従来は多工程を要したりグノセルロースからのリグニン分離が可能となる。

【0016】

前記蒸煮処理は、温度を 150～350℃に、圧力を 15～29 MPa にする必要があり、温度を 150～250℃に、圧力を 15～25 MPa にするのが好ましく、温度を 180～200℃に、圧力を 25～28 MPa にすることがさらに好ましい。

また、水の添加量は、バガス等 100 質量部に対して、10～1000 質量部が好ましく、50～100 質量部がより好ましい。

前記蒸煮処理は 10～30 分間行うことが好ましく、15～20 分間行うこと

がより好ましい。

【0017】

更に、前記蒸煮処理では水と共に亜硫酸化合物をバガス等に添加することができる。該亜硫酸化合物をバガス等に添加することにより、蒸煮処理時間を短縮することができる。該亜硫酸化合物としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カルシウム等が挙げられる。

また、前記亜硫酸化合物の添加量は、バガス等100質量部に対して、1～10質量部が好ましく、2～5質量部がより好ましい。

【0018】

前記蒸煮処理は図1に示すシリンダー内が圧力密閉されている押出機によって好適に実施される。図1は本発明における蒸煮処理を行う圧力容器の一例であるシリンダー内が圧力密閉されている押出機の部分断面図である。バガスを用いた場合を例に説明すると、該押出機は基部に材料投入口2を有するシリンダー1と、材料投入口2から投入されたバガス及び水（以下、単に「材料」ということがある。）を混練（蒸煮）して先端側に押出しする螺旋状のフライト4を有するスクリュー3と、シリンダー1を加熱するヒーター5と、スクリュー3を回転するための電源（図示せず）に接続されたモータ7や原動歯車9及び従動歯車10を有する減速ギア8等の駆動手段6と、蒸煮され押出しされた生成物を取り出す取出口11と、シリンダー1及びヒーター5を覆う断熱保温材12等からなっている。なお、材料投入口2にはポンプ（図示せず）が取り付けられ、該ポンプより材料投入口2をとおしてシリンダー1内に材料が送り込まれる。また、スクリュー3の螺旋状のフライト4は、取出口11に近づくにつれてピッチが短くなっている。更に、シリンダー1のスクリュー3の先端部近傍には温度センサー13及び圧力センサー14が配設されている。

【0019】

図1に記載の押出機による蒸煮処理は以下の手順でおこなわれる。不図示のポンプより材料投入口2をとおしてシリンダー1内に材料を投入し、ヒーター5によりシリンダー1内の温度を目的の温度に調整する。更に、モータ7側からみてモータ7の回転軸を時計回りに回転させることにより、原動歯車9を時計回りに

、従動歯車 10 を反時計回りに回転させ、更にスクリー 3 を反時計回りに回転させバガスを蒸煮しながら取出口 11 方向に押出す。スクリー 3 の螺旋状のフライト 4 は、取出口 11 に近づくにつれてピッチが短くなっているため、バガスは取出口 11 に近づくにつれ圧縮され所定の圧力がかかる。蒸煮処理が終了したバガスは取出口 11 から押出される。尚、材料投入口 2 をとおして供給される水には、図示を省略する熱水供給装置によって作られた熱水を用いることができる。

本実施形態では温度センサー 13 及び圧力センサー 14 がシリンダー 1 のスクリー 3 の先端部近傍に配設されているが、温度センサー 13 の配設位置はシリンダー 1 の軸方向の中心部よりスクリー 3 の先端部側であればよく、圧力センサー 14 の配設位置はシリンダー 1 のスクリー 3 の先端部側 1/4 程度の空間であればよい。

【0020】

図 1 に記載の押出機による蒸煮処理を行う場合は、温度センサー 13 及び圧力センサー 14 で測定した温度及び圧力が、150～350℃、圧力：15～29 MPa の条件を満たしている必要がある。

【0021】

更に、図 1 に記載の押出機を 2 台以上直列に連結して蒸煮処理する方法、つまり第一の押出機で蒸煮され取出口 11 から押出されたバガス等と水との混合物を直接第二の押出機の材料投入口 2 に投入し更に蒸煮する方法も好適に行われる。バガス等を用いる本発明においては、上記押出機を 2 台直列に連結した場合であっても好適に蒸煮処理を行うことができる。

図 1 に記載の押出機を 2 台以上直列に連結して蒸煮処理する場合、各押出機の蒸煮条件は、最後に連結した押出機の蒸煮条件が温度：150～350℃、圧力：15～29 MPa の条件を満たしていれば同一でも異なってもよい。各押出機の蒸煮条件が異なっている場合は、第一の押出機から最後に連結した押出機にすすむにつれて温度及び圧力が上昇していることが好ましい。

【0022】

上述のバガス等の蒸煮処理により、リグノセルロースが分解して生成したポリ

フェノール（リグニンから変化することにより生成）及びセルロースと、可溶性のヘミセミロース（以下、「可溶性キシラン」という。）とが得られ、これを濾過装置にて濾過（濾過処理）することにより、固形物であるセルロース（高品質パルプ）を得ることができる。

【0023】

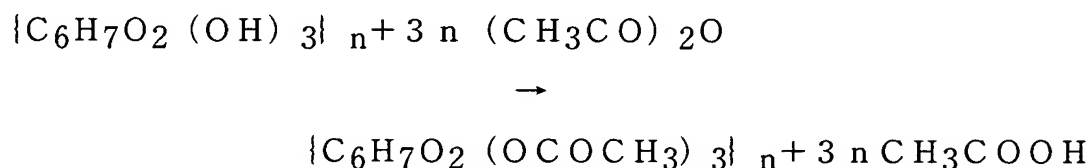
前記濾過処理により得られたリグニンの外れたセルロースは、水酸基同士が結合する水素結合をおこし、結晶化してしまい、水にも溶剤にも溶けない状態となっている。そこで、後述する脱水酢化処理を行い、分子内の水酸基の一部を酢酸基に変え、水にも溶剤にも可溶でプラスチック化された酢酸セルロースが得られる。

【0024】

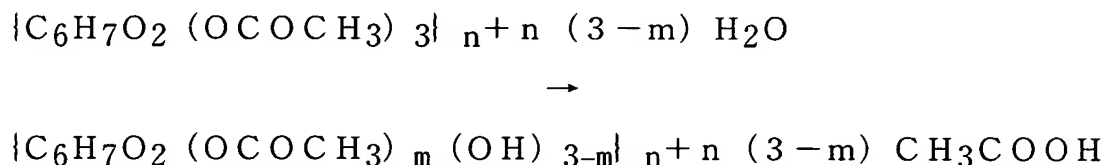
前記脱水酢化処理は、攪拌装置を備えた圧力容器内で、セルロースに無水酢酸及び硫酸を加えて反応させ、セルロースの水素結合のもとになる水酸基を酢酸基に置換するもので、重合度を n 、置換度を m としたとき、下記反応式（1）及び（2）によって表される。

【0025】

反応式（1）



反応式（2）



【0026】

反応式（1）は、セルロースと無水酢酸とが反応して完全に酢酸基に置換された酢酸セルロースと酢酸とが生成していることを示している。

一方、反応式（2）は、反応式（1）で生成した酢酸セルロースと水とが反応

して、置換度 m の酢酸セルロースと酢酸とが生成していることを示している。前記反応式(1)及び(2)で生成した酢酸は再利用することができる。

【0027】

前記脱水酢化処理は以下の手順で行うことができる。

先ず前記濾過処理により得られた固形分(セルロース)を水洗いしてアルカリ分を除去した後、硫酸及び無水酢酸を添加し反応させ、得られた反応生成物から脱水装置にて酢酸を除去(回収)し乾燥させる。以上の手順で酢化度51～61の酢酸セルロースが得られる。

また、硫酸の添加量は乾燥セミロース100質量部に対して、1～10質量部が好ましく、3～5質量部添加がより好ましい。無水酢酸の添加量は1～20質量部が好ましく、5～10質量部がより好ましい。

更に、酢酸も好ましく添加することができ、その添加量はセミロース100質量部に対して、1～10質量部が好ましく、3～5質量部がより好ましい。

【0028】

前記脱水酢化処理条件としては、圧力は5～15MPaであることが好ましく、8～10MPaであることがより好ましい。温度は60～100℃であることが好ましく、70～90℃であることがより好ましい。攪拌速度は毎分30～100回転が好ましく、毎分40～60回転がより好ましい。処理時間は15～30時間が好ましく、20～24時間がより好ましい。

【0029】

酢酸セルロースはそれ自体が生分解性を有するプラスチックであるが、これをベースに種々の素材(例えばトウモロコシでんぷんやポリ乳酸等)を混練することにより特性の異なる生分解性プラスチックをつくることができる。

【0030】

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1)

バガスの蒸煮を図1に示す圧力密閉された押出機と同様の押出機が直列に2基

連なっているものにより行った。前記直列に 2 基連なっている押出機は第一の押出機の取出口 11 と第二の押出機の方法投入口 2 とが連結されており、第一の押出機により蒸煮された混練物が直接第二の押出機の方法投入口 2 を通してシリンダー 1 内に投入される仕組みとなっている。

【0031】

バガスを 5 ミリ四方位程度に粉碎したバガスチップ 100 質量部に亜硫酸カルシウム 5 質量部及び水 50 質量部を添加し、それを図 1 に示す圧力密閉された押出機の方法投入口 2 よりシリンダー 1 内に投入した。次に第一の押出機の温度・圧力を表 1 に記載の値に設定し、モーターを駆動しスクリー 3 を回転させ 5 分間混練（蒸煮）した後、取出口 11 から押出す。取出口 11 から押出された混練物は直接第二の押出機の方法投入口 2 を通してシリンダー 1 内に投入し、混練（蒸煮）を行った。各押出機の設定条件及び混練（蒸煮）時間は表 1 に示すとおりである。尚、表 1 に記載の温度及び圧力は、温度センサー 13 及び圧力センサー 14 で測定した値である。また、各押出機には、図示を省略する熱水供給装置によって作られた 15 MPa、200℃の熱水が毎分 20 リットル供給されるように構成されている。

【0032】

【表 1】

| | 第一の押出機 | 第二の押出機 |
|-----------|--------|--------|
| 温度(℃) | 180 | 195 |
| 圧力(MPa) | 7 | 15 |
| 処理時間(min) | 7 | 8 |

【0033】

前記直列に 2 基連なっている押出機により蒸煮したバガスを、図示を省略する冷却装置にて水洗した後、濾過装置にて濾過し、得られた固形物（セルロース）を攪拌装置を備えた圧力容器に投入し、更に固形物 100 質量部に対して、酢酸 5 質量部、無水酢酸 10 質量部、及び硫酸 5 質量部を前記圧力容器に投入した後、圧力 10 MPa、攪拌速度毎分 60 回転で 24 時間反応させ、酢酸セルロース

を得た。尚、濾過により得られた固形物の水洗は、図示を省略する冷水供給装置によって作られた 15 MPa、0℃の水を上記冷却装置に毎分 40 リットル供給しておこなった。得られた酢酸セルロースの物性値を表 2 に示す。

【0034】

【表 2】

| 原料 | バガス |
|------------|--------------------|
| 外観形状 | 白色鱗片状粉末 |
| 比重 | 1.32(25℃)、1.35(4℃) |
| 嵩密度(Kg/L) | 0.25~0.5 |
| ガラス転移温度(℃) | 160~180 |
| 融点(℃) | 230~300 |

【0035】

バガスを本発明における蒸煮処理を行うことにより、従来多工程を要したリグノセルロースからのリグニンの除去を一工程で行え、リグニンを除去したセルロースは酢酸に漬け込む等の前処理を行うことなく酢化处理することができ、従来より大幅に工程を削減して酢酸セルロースを得ることができた。

【0036】

[実施例 2~4]

実施例 1 において、バガスチップを、5 ミリ四方程度に粉碎したケナフ、葦、及び稲わらに各々変更した以外は実施例 1 と同様にして、酢酸セルロースを得た。得られた酢酸セルロースの物性値を下記表 3 に示す。尚、酸化度は 51~62 %であり、4 回計測を行った。

【0037】

【表 3】

| | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 原料 | ケナフ | 葦 | 稲わら |
| 外観形状 | 白色粉末 | 白色(淡黄)粉末 | 白色粉末 |
| 比重 | 1.32(25℃)、1.35(4℃) | 1.33(25℃)、1.36(4℃) | 1.32(25℃)、1.36(4℃) |
| 嵩密度(Kg/L) | 0.25~0.5 | 0.25~0.48 | 0.25~0.5 |
| ガラス転移温度(℃) | 165~180 | 160~180 | 160~180 |
| 融点(℃) | 230~285 | 225~290 | 230~300 |

【0038】

【発明の効果】

本発明により、バガス、ケナフ、葦、又は稲わらを原料とする、低コストな生分解性プラスチックとして有用な酢酸セルロースの製造方法を提供することがで



きる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明における蒸煮処理を行う圧力容器の一例であるシリンダー内が圧力密閉されている押出機の部分断面図である。

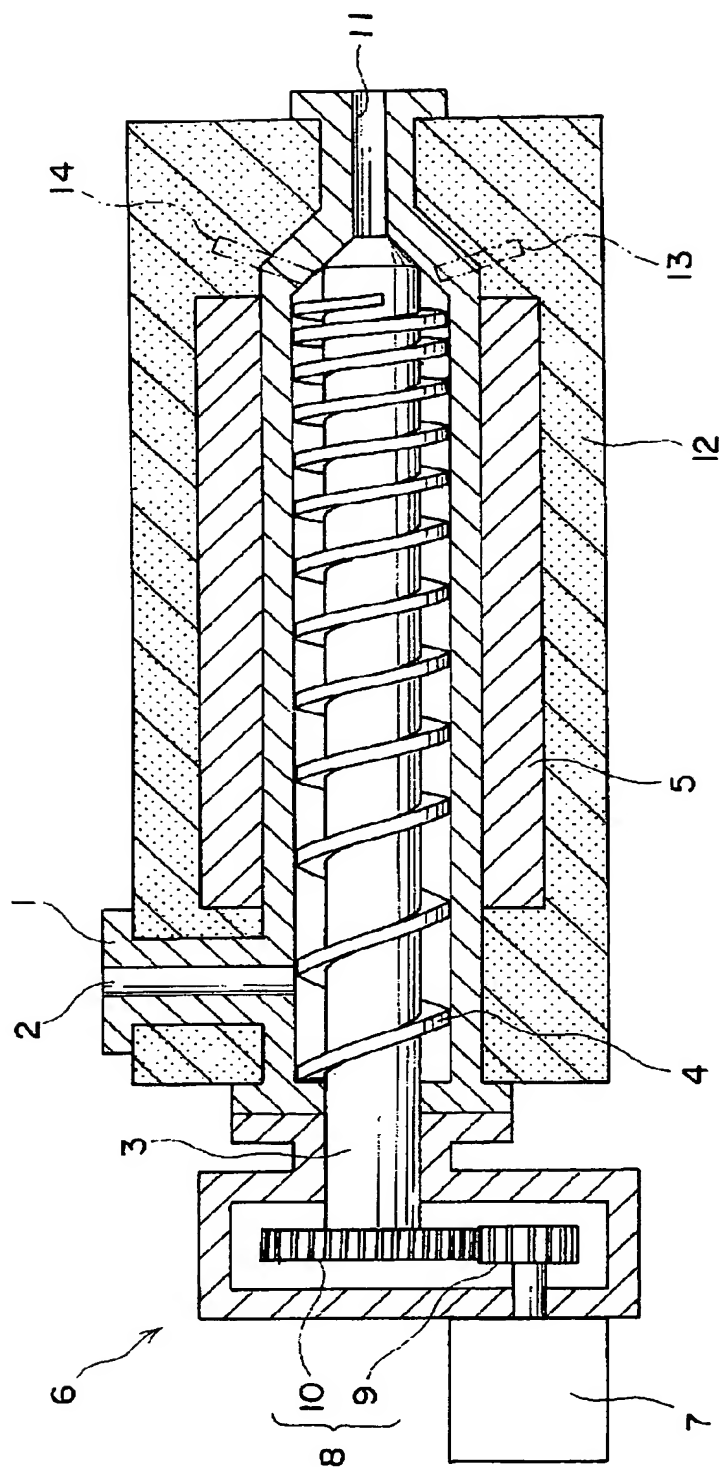
【符号の説明】

- 1 シリンダー
- 2 材料投入口
- 3 スクリュー
- 4 螺旋状のフライト
- 5 ヒーター
- 6 駆動手段
- 7 モーター
- 8 減速ギア
- 9 原動歯車
- 10 従動歯車
- 11 取出口
- 12 断熱保温材
- 13 温度センサー
- 14 圧力センサー

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 バガス、ケナフ、葦、又は稲わらを原料とする、低コストな生分解性プラスチックとして有用な酢酸セルロースの製造方法を提供する。

【解決手段】 バガス、ケナフ、葦、及び稲わらから選ばれる一種を 1 5 0 ～ 3 5 0 ℃及び 1 5 ～ 2 9 M P a の圧力容器内にて蒸煮した後、濾過装置にて濾過することにより得られた固形物に、無水酢酸及び硫酸を加え脱水酢化处理することの特徴とする酢酸セルロースの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 5 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 0 2 2 3 1 3 4 0]

| | |
|----------|--------------------------|
| 1. 変更年月日 | 2 0 0 2 年 6 月 2 6 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都品川区上大崎 2 丁目 2 4 番 1 号 |
| 氏 名 | 日本財経株式会社 |